

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 12 636.8  
**Anmeldetag:** 21. März 2003  
**Anmelder/Inhaber:** Goldschmidt AG, 45127 Essen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Umsetzung von Polyorganosiloxanen  
**IPC:** C 08 G, C 07 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Februar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Remus**

G O L D S C H M I D T AG, Essen

Verfahren zur Umsetzung von Polyorganosiloxanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Polyorganosiloxanen, bei dem ein an das Silicium gebundenes Wasserstoffatom durch einen Alkoholatrest ersetzt wird sowie nach diesem Verfahren hergestellte substituierte Polyorganosiloxane und deren Verwendung.

Polyorganosiloxane werden nach dem Stand der Technik industriell über die sogenannte Chlorsiloxanroute hergestellt. In der Chlorsiloxanroute werden am Silicium chlorsubstituierte Polyorganosiloxane mit Alkoholen unter Bildung von Alkoxy-substituierten Polyorganosiloxanen umgesetzt. Dieses Verfahren führt zwangsläufig zu erheblichen Mengen an Salzsäureabfällen, die ökologische Probleme sowie bei der Abtrennung erhebliche Kosten verursachen.

Katalytische Seitenkettenmodifikationen von Polyorganosiloxanen sind bereits beschrieben worden. So behandelt die DE-A-101 18 701 ein Verfahren zur lösungsmittelfreien Hydrosilylierung von Polyorganosiloxanen mit wenigstens einem an Silicium gebundenes Wasserstoffatom mit Verbindungen, die wenigsten eine Alkenylgruppe enthalten. Durch katalytische Umsetzung mit Katalysatoren der Gruppe VIII des Periodensystems werden auf diese Weise substituierte Polyorganosiloxane erhalten, bei denen die Silicium-Wasserstoff-Bindungen des Ausgangspolyorganosiloxans durch Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen ersetzt wurden.

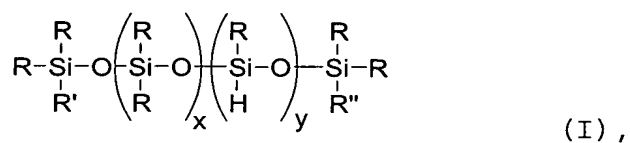
V. Gevorgyan et al. beschreiben den Einsatz von  $B(C_6F_5)_3$ -Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Olefinen (V. Gevorgyan, J. Org. Chem., 67 (6), 1936-1940, 2002).

$B(C_6F_5)_3$  wurde auch als Katalysator für die Reduktion von Alkoholen mit monomeren Hydrosilanen beschrieben (V. Gevorgyan, J. Org. Chem., 65, 6179-6186, 2000). Lewis-säure-aktive trivalente Borverbindungen besitzen bekanntermaßen eine hohe Oxophilie, insbesondere Borhalogen- und Boralkylverbindungen. Sie koordinieren mit sauerstoffhaltigen Lewisbasen gewöhnlich unter Bildung stabiler Komplexe. Bortrifluorid beispielsweise bildet Addukte mit einer großen Anzahl von Elektronendonatoren wie Ether, Alkoholen, Ketonen, Aminen, Phosphinen, Arsinen, Thiolen oder Seleniden. Die Koordination mit sauerstoffhaltigen Lewisbasen geht zum Teil soweit, dass sie zu Desoxygenierungen führen. Unter einer Desoxygenierung versteht man dabei eine Reduktion durch Extrusion eines Sauerstoffatoms - beispielsweise unter Bildung fester B-O-Bindungen. Durch eine solche Desoxygenierung kann beispielsweise eine reduktive Spaltung von Ethern oder Alkoholen herbeigeführt werden. Gevorgyan et al. betonen in diesem Zusammenhang auch das deoxygenative Verhalten trivalenter Borverbindungen in Gegenwart von Silanen.  $B(C_6F_5)_3$  wurde darüber hinaus als Katalysator für die Silylierung von Alkoholen mit monomeren Hydrosilanen, insbesondere für die Schutzgruppenchemie eingesetzt (W.E. Piers, J. Org. Chem. 64, 4887-4892, 1999). Diese Reaktionen werden auch als dehydrogenative Hydrosilylierung bezeichnet. Ihnen ist gemein, dass sie monomere Silane, die eine Si-H-Bindung aufweisen, jedoch keine Si-O-Bindung, mit Alkoholen unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff und Bildung eines Silyl-geschützten Alkohols ( $R_3Si-O-C$ ) umsetzen. Zudem beschreiben Piers et al., dass die im Lösungsmittel hergestellten Umsetzungsprodukte aus monomerem Wasserstoffsilan und Alkohol einer Aufarbeitung durch säulenchromatographische Reinigung und/oder Umkristallisation bedürfen.

WO-A-01/74938 betrifft die Kupplung von H-Siloxanen mit OH-Siloxanen zur Bildung höherer molekularer Siloxane sowie zur Vernetzung von Siliconen in einer katalysierten dehydrogenativen Kondensation. Als Katalysatoren werden eine Reihe von Fluor-haltigen Organoborverbindungen vorgeschlagen. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff Si-O-Si-Bindungen geknüpft werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demnach primär, ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Polyorganosiloxanen bereitzustellen, mit dem unter Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik chlorfrei und ggf. lösungsmittelfrei Si-O-C-Verbindungen zwischen end- und/oder seitenständigen Wasserstoff-Poly- und/oder Oligosiloxanen und Organyloxygruppen geknüpft werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß in einer ersten Ausführungsform gelöst durch ein Verfahren zur Umsetzung von -Si(H)-Einheiten enthaltenden Polyorganosiloxanen der allgemeinen Formel (I)



25

in denen mindestens ein Wasserstoffatom an ein Siliciumatom gebunden ist;

R einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylresten mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoff-

30

atomen, Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  
Siloxygruppen und Triorganosiloxygruppen, darstellt;  
R' und R'' unabhängig voneinander H oder R darstellt;  
x eine ganze Zahl von 0 bis 300 und  
5 y unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 100 darstellt;

mit wenigstens einem Alkohol, der ausgewählt ist aus der Gruppe  
der linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach  
ungesättigten, aromatischen, aliphatisch-aromatischen Mono-  
10 oder Polyalkoholen, Polyethermono- oder Polyetherpolyalkoholen,  
Aminoalkoholen, insbesondere N-Alkyl-, Arylamino-EO-, -PO-Alko-  
holen, N-Alkyl- oder Arylaminoalkoholen sowie deren Gemischen,  
dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Verfahrensschritt un-  
ter Einsatz einer oder mehrerer Elementverbindungen der III.  
15 Haupt- und/oder der 3. Nebengruppe als Katalysator in den  
Si(H)(R)-O-Einheiten des Polyorganosiloxans vorhandene Wasser-  
stoffatome teilweise oder vollständig durch Alkoholatreste der  
eingesetzten Alkohole ersetzt.

20 Vor dem Hintergrund der hohen Oxophilie beispielsweise tri-  
valenter Borverbindungen ist in hohem Maße überraschend,  
dass im erfindungsgemäßen Verfahren die Siloxan-Gerüststruk-  
tur im Wesentlichen intakt bleibt. Ein nach dem Stand der  
Technik zu erwartender Angriff beispielsweise von lewissau-  
25 ren trivalenten Borverbindungen auf die Si-O-Si-  
Struktureinheit des Siloxangerüsts würde zwangsläufig zu  
einer merklichen Kettenverkürzung führen, was er-  
findungsgemäß jedoch nicht beobachtet wird. Ebenso wäre zu  
erwarten gewesen, dass die verwendeten Polyetheralkohole und  
30 Alkohole aufgrund der ausgeprägten Oxophilie der Borverbin-  
dungen deoxygeniert würden. Auch dies tritt erfindungsgemäß  
überraschend nicht ein.

Des Weiteren konnte überraschend gefunden werden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyorgano-Wasserstoffsiloxane der allgemeinen Formel (I) lösungsmittelfrei und ohne weitere Aufarbeitungsschritte zu an sich bekannten und neuen substituierten Polyorganosiloxanen umgesetzt werden können. Ein Verzicht auf Lösungsmittel und Aufarbeitungsschritte ist wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Beim erfindungsgemäßen Verfahren dient eine abschließende Filtration lediglich einer Entfernung grober Feststoffpartikel aus dem sonst klaren Reaktionsprodukt und stellt somit keinen Aufarbeitungsschritt im Sinne des Standes der Technik dar.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass auch Polyorganosiloxane eingesetzt werden können, die aufgrund der Äquilibriermethode durch saure Verbindungen trotz einer Neutralisation noch Restsäurespuren enthalten können. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt darüber hinaus auch den Einsatz von Siloxanen zu, die nicht neutralisiert wurden, was weitere Vorteile in Bezug auf Verfahrensvereinfachung bringt.

Die Anwesenheit von Säurespuren in Siloxanen - im Gegensatz zu Silanen -, die auf die Äquilibriermethode zurückgeht, führt bei Anwesenheit lewissaurer Verbindungen wie beispielsweise dreiwertiger Borverbindungen, zu Supersäuren. Diese zu erwartenden Supersäuren bewirken nach dem Stand der Technik unerwünschte Reäquilibrierungen der Siloxane. Solche Reäquilibrierungen werden beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch nicht beobachtet.

30

Hervorzuheben ist, dass bei Einsatz ungesättigter Alkohole keine Reaktion der Si(H)-Funktion an der Doppelbindung stattfindet. Auf diese Weise können ungesättigte Si-O-C-verknüpfte Reaktionsprodukte hergestellt werden.

Als wirksame Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind unter den lewissauren Elementverbindungen der III. Hauptgruppe insbesondere borhaltige und/oder aluminiumhaltige Elementverbindung bevorzugt. Von den lewissauren Elementverbindungen der 3. Nebengruppe sind insbesondere scandiumhaltige, yttriumhaltige, lanthanhaltige und/oder lanthanoidhaltige Lewissäuren bevorzugt. Erfindungsgemäß werden die Elementverbindungen der III. Haupt- und/oder 3. Nebengruppe besonders bevorzugt als Halogenide, Alkylverbindungen, fluorhaltige, cycloaliphatische und/oder heterocyclische Verbindungen eingesetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organoborverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus:

$(C_5F_4)(C_6F_5)_2B$ ;  $(C_5F_4)_3B$ ;  $(C_6F_5)BF_2$ ;  $BF(C_6F_5)_2$ ;  $B(C_6F_5)_3$ ;  $BCl_2(C_6F_5)$ ;  $BCl(C_6F_5)_2$ ;  $B(C_6H_5)(C_6F_5)_2$ ;  $B(Ph)_2(C_6F_5)$ ;  $[C_6H_4(mCF_3)]_3B$ ;  $[C_6H_4(pOCF_3)]_3B$ ;  $(C_6F_5)B(OH)_2$ ;  $(C_6F_5)_2BOH$ ;  $(C_6F_5)_2BH$ ;  $(C_6F_5)BH_2$ ;  $(C_7H_{11})B(C_6F_5)_2$ ;  $(C_8H_{14}B)(C_6F_5)$ ;  $(C_6F_5)_2B(OC_2H_5)$ ;  $(C_6F_5)_2B-CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ ;





oxaborol (9Cl) [336880-96-7], Tris(4-trifluoromethoxyphenyl)boran [336880-95-6], Tris(3-trifluoromethylphenyl)boran [24455-00-3], Tris(4-fluorophenyl)boran [47196-74-7], Tris(2,6-difluorophenyl)boran [146355-09-1], Tris(3,5-difluorophenyl)boran [154735-09-8], Methyliumtriphenyltetrakis(pentafluorophenyl)borat [136040-19-2], N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentyfluorophenyl)borat sowie Gemische der vorstehenden Katalysatoren.

10 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organoaluminiumverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus:

AlCl<sub>3</sub> [7446-70-0], Aluminiumacetylacetonat [13963-57-0], AlF<sub>3</sub> [7784-18-1], Aluminiumtrifluormethansulfonat [74974-61-1], Di-i-Butylaluminiumchlorid [1779-25-5], Di-i-Butylaluminiumhydrid [1191-15-7], Triethylaluminium [97-93-8] sowie deren Gemische.

20 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organoscandiumverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus:

Scandium(III)chlorid [10361-84-9], Scandium(III)fluorid [13709-47-2], Scandium(III)hexafluoroacetylacetonat [18990-42-6], Scandium(III)trifluormethansulfonat [144026-79-9], Tris(cyclopentadienyl)scandium [1298-54-0] sowie deren Gemische.

30 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organoyttriumverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus:

Tris(cyclopentadienyl)yttrium [1294-07-1], Yttrium(III)chlorid [10361-92-9], Yttrium(III)fluorid [13709-49-4], Yttrium(III)-

hexafluoroacetylacetonat [18911-76-7], Yttrium(III)naphthenat [61790-20-3] sowie deren Gemische.

5 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organolanthanverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus:

Lanthan(III)chlorid [10099-58-8], Lanthan(III)fluorid [13709-38-1], Lanthan(III)iodid [13813-22-4], Lanthan(III)trifluor-  
10 methansulfonat [52093-26-2], Tris(cyclopentadienyl)lanthan [1272-23-7] sowie deren Gemische.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organolanthanoidverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus:

Cer(III)bromid [14457-87-5], Cer(III)chlorid [7790-86-5], Cer(III)fluorid [7758-88-5], Cer(IV)fluorid [60627-09-0], Cer(III)trifluoracetylacetonat [18078-37-0], Tris(cyclopentadienyl)cer [1298-53-9], Europium(III)fluorid [13765-25-8],  
20 Europium(II)chlorid [13769-20-5], Praesodym(III)hexafluoroacetylacetonat [47814-20-0], Praesodym(III)fluorid [13709-46-1], Praesodym(III)trifluoracetylacetonat [59991-56-9], Samarium(III)chlorid [10361-82-7], Samarium(III)fluorid [13765-24-7],  
25 Samarium(III)naphthenat [61790-20-3], Samarium(III)trifluoracetylacetonat [23301-82-8], Ytterbium(III)fluorid [13760-80-8], Ytterbium(III)trifluormethansulfonat [54761-04-5], Tris(cyclopentadienyl)ytterbium [1295-20-1] sowie deren Gemische.

30

Dabei kann der Katalysator homogen oder als heterogener Katalysator eingesetzt werden. Ebenso ist eine Ausgestaltung als homogenisierte heterogene bzw. heterogenisierte homogene Katalyse im Sinne der Erfindung möglich.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann grundsätzlich jede alkoholische Hydroxylgruppen aufweisende organische Verbindung eingesetzt werden, einschließlich der Monoalkohole, Diöle, Triöle, Polyöle, Aminoalkohole und beispielsweise Hydroxycarbonsäuren und deren jeweiligen Derivate. Besonders bevorzugt sind Ethanol sowie Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid-funktionalisierte Polyetheralkohole, die beispielsweise mit Butylalkohol, Allylalkohol oder Nonylphenol gestartet wurden sowie styroloxidhaltige und/oder butylenoxidhaltige Polyetheralkohole. Ferner sind Aminoalkohole besonders bevorzugt. Ein Vorteil dieser Alkohole ist, dass mit ihnen eine besonders wirtschaftliche Verfahrensweise möglich ist.

Der Alkohol wird vorzugsweise äquimolar oder im Überschuss eingesetzt; besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren das Stoffmengen-Verhältnis von SiH-Gruppen zu Alkoholgruppen im Bereich von 1 : 1,0 bis zu 1 : 3,0 Moläquivalenten ein.

Ohne weiteres lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch teilsubstituierte Polyorganosiloxane herstellen, die neben den substituierten Si-O-C-Einheiten noch nicht umgesetzte Si(H)- aufweisen. Dazu wird das Stoffmengen-Verhältnis von SiH-Gruppen zu Alkoholgruppen vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,1 bis zu 1 : 0,99 Moläquivalenten eingestellt.

Durch eine derartige Umsetzung in einem unterstöchiometrischen Verhältnis bleibt ein Rest an nicht umgesetzter Si-H-Funktion erhalten, der in einem darauffolgenden Schritt beispielsweise in einer Hydrosilylierungsreaktion, bei der eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung gebildet wird, umgesetzt werden kann, um gemischte Produkte herzustellen. In ähnlicher Weise kann man auch Polyethersiloxane mit endstän-

digen OH-Funktionen über eine dehydrogenative Kupplung an das Siloxan-Grundgerüst anlagern.

Um die Nebenreaktion von Si-H zu Si-OH zu unterbinden, ist es vorteilhaft, die eingesetzten Alkohole, insbesondere beim Einsatz von Polyetheralkoholen, vor dem Einsatz zu trocknen. Dies kann beispielsweise durch Vakuumdestillation erfolgen. Die dehydrogenative Kupplung kann durch die Einstellung eines schwach sauren Mediums begünstigt werden. Um den umzusetzenden Alkohol schwach sauer einzustellen, kann man vor, während oder nach der Destillation beispielsweise Diammoniumphosphat (DAP; 100 bis 500 ppm) zusetzen.

Es hat sich zudem gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren in gleicher Weise in neutralen oder alkalischen Medien durchgeführt werden kann. Beispielsweise konnten alkalisch hergestellte Polyether ohne anschließende Neutralisation erfolgreich im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Polyorganosiloxane können rein endständig, d. h. Si-H-Gruppen befinden sich lediglich an den Kopfgruppen der Polysiloxankette, rein seitenständig, d. h. Si-H-Gruppen finden sich lediglich im Innern, nicht jedoch an den Kopfgruppen der Polysiloxankette, oder gemischtständig sein.

In gleicher Weise und ganz besonders bevorzugt können im erfindungsgemäßen Verfahren kammartige,  $\alpha,\omega$ -disubstituierte und gemischte Polydimethyl-Wasserstoffsiloxane der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden.

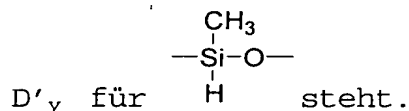
Ganz besonders bevorzugt ist beispielsweise der Einsatz von Polyorganosiloxanen der nachstehenden Formel (II):



wobei

M für Trialkylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl steht,

5  $D_x$  für  $(\text{Dialkylsilyloxy})_x$ , insbesondere  $(\text{Dimethylsilyloxy})_x$  steht und



10 Ebenso ganz besonders bevorzugt ist beispielsweise der Einsatz von Polyorganosiloxanen der nachstehenden Formel (III):



wobei

15  $M'$  für Dialkyl(hydrogen)silyl, insbesondere Dimethylhydrogen-silyl steht und

$D_x$  für  $(\text{Dialkylsilyloxy})_x$ , insbesondere  $(\text{Dimethylsilyloxy})_x$  steht.

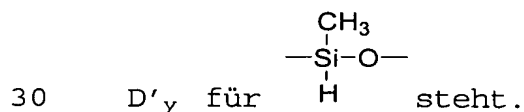
20 Ebenso ganz besonders bevorzugt ist beispielsweise der Einsatz von Polyorganosiloxanen der nachstehenden Formel (IV)



25 wobei

$M'$  für Dialkyl(hydrogen)silyl, insbesondere Dimethylhydrogen-silyl steht,

$D_x$  für  $(\text{Dialkylsilyloxy})_x$ , insbesondere  $(\text{Dimethylsilyloxy})_x$  steht und



Das erfindungsgemäße Verfahren kann lösungsmittelfrei durchgeführt werden, was insbesondere für die großtechnische Realisierung unter wirtschaftlichen und ökologischen Aspekten einen erheblichen Vorteil gegenüber dem Verfahren des Standes der Technik darstellt.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Polyorganosiloxane, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Verfahren.

10

Im Gegensatz zum Verfahren nach dem Stand der Technik sind erfindungsgemäß Polyorganosiloxane herstellbar, die mit Organyloxy-Gruppen und/oder Amino-Organyloxy-Gruppen substituiert wurden und nicht mit aus der Substitutionsreaktion stammender Salzsäure, Chlorwasserstoff bzw. deren Neutralisationsprodukten entsprechenden Chloriden verunreinigt sind. Dies erleichtert eine Weiterverarbeitung bzw. Aufarbeitung erheblich. Beispielsweise entfällt eine aufwendige Abfiltration des chloridhaltigen Neutralisationsproduktes, beispielsweise in Form von Ammoniumchlorid. Zudem entsteht neben der Vermeidung von Neutralisationsprodukten im vorgenannten Sinne und der Vermeidung von Filterhilfe kein Produktverlust durch am Salz eventuell auch an der Filterhilfe anhaftendes Produkt.

25

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist daher ein Weg gefunden worden, Polyorganosiloxane, enthaltend endständige und/oder seitenständige Si-O-C-verknüpfte einheitliche oder gemischte Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten, aromatischen, aliphatisch-aromatischen Mono- oder Polyalkoholen, Polyethern, Polyetheralkoholen oder Aminoalkoholen, insbesondere N-Alkyl-, Arylamino-EO-, -PO-Alkoholen, N-Alkyl- oder Arylaminoalkoholen oder Gemischen davon herzustellen, die frei sind von den ge-

30

nannten Verunreinigungen, insbesondere Restbestandteilen an Salzsäure und Neutralisationsprodukten, die Chlorid enthalten.

5     Dabei sind solche Polyorganosiloxane besonders bevorzugt, in denen die Reste ausgewählt sind aus einfachen Alkoholen wie Methanol, Ethanol etc. und Butylpolyether Allylpolyether, Nonylphenolpolyether, Methylpolyether und/oder Aminopolyether.

10

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane können in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bevorzugt für die Ausrüstung von Textilien, als Additive für Kunststoffe oder im Bautenfarbenbereich und/oder als Polyurethan-Schaumstabilisatoren verwendet werden.

15

#### Ausführungsbeispiele:

Allgemeines:

20

Siloxane:

25

Bei den Siloxanen handelte es sich im Allgemeinen um rein endständige Siloxane (beispielsweise:  $M'-O-D_{13}-M'$ ) oder um rein seitenständige Siloxane (beispielsweise:  $M-O-D'_5-D_{22}-M$ ).

Alkohole:

30

Die Polyetheralkohole wurden vor dem Einsatz durch eine Destillation im Vakuum von Restwasserspuren befreit. Vor der Destillation wurde optional Diammoniumphosphat (DAP; 350 ppm) zugesetzt.

Borhaltiger Katalysator:

Der Katalysator wurde wie kommerziell erhältlich, d.h. ohne weitere Behandlung und Aufreinigung, eingesetzt.

5

Reaktionsführung:

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas ausgeführt. Bei der Reaktion entstand Wasserstoff, der über einen Blasenähler abgeleitet wurde. Es wurden drei Arten der Reaktionsführung unterschieden.

10

Reaktionsführung (A):

15 Vorlage Polyether/Alkohol, Aufheizen auf Reaktionstemperatur, Zugabe Katalysator und anschließendes Zutropfen des Siloxans unter Temperaturkontrolle;

Reaktionsführung (B):

20

Vorlage Siloxan, Aufheizen auf Reaktionstemperatur, Zugabe Katalysator und anschließendes Zutropfen des Polyethers unter Temperaturkontrolle;



Reaktionsführung (C):

Vorlage Siloxan und Polyether, Aufheizen auf Reaktionstemperatur, Zugabe des Katalysators und Durchführung der Reaktion;

5

Aufarbeitung:

Falls nicht anders beschrieben, wählte man folgende Standardaufarbeitung:

10

Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe eines Amins zur Filtration vorbereitet. Anschließend filtrierte man über Tiefenfilter gegebenenfalls mit leichtem Überdruck. Zur Filtration wurde eine Tiefenfilter-Schicht zur Fest/Flüssigtrennung im Bereich der Feinklär- oder Grobfiltration verwendet. Hauptbestandteile dieser Filterschicht waren Zellstoffe, natürliche Diatomeenerde und Perlite. Die verwendete Filterschicht hatte einen Wasserdurchfluss von ca. 275 l/m<sup>2</sup> min (bei 100 kPa), eine flächenbezogene Masse von ca. 1.240 g/m<sup>2</sup> und eine Dicke von ca. 3,7 mm.

20

Analysen:

25

Der Umsatz wurde durch die Bestimmung der Rest SiH-Funktionen mittels einer gasvolumetrischen Wasserstoffbestimmung [Umsatzangabe in %; SiH-Wert in val/kg Prüfsubstanz] ermittelt. Die Iodzahl, Verbrauch an Iod durch die Reaktion mit einer Doppelbindung, wurde zur Bestimmung der Doppelbindungsvalenzen herangezogen [Iodzahl angegeben in g I<sub>2</sub>/100g Prüfsubstanz]. Die OH-Zahl wurde durch die Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit freien Hydroxygruppen ermittelt. Die freie Säure wurde mit einer Basenlösung zurücktitriert [OH-Zahl angegeben in mg KOH/g Prüfsubstanz]. Die Viskosität wurde in einem Kugelfallviskosimeter bestimmt.

30

Im Folgenden sind zunächst Umsetzungen der endständigen Wasserstoffsiloxane und dann die Reaktion eines seitenständigen Siloxans beschrieben.

- 5 Umsetzungen endständiger Wasserstoffsiloxane in einer dehydrogenativen Hydrosilylierung:

Beispiel 1:

- 10 Umsetzung von  $M^{\text{H}}\text{-O-D}_{13}\text{-M}^{\text{H}}$ -Siloxan mit einem Butylpolyether unter Verwendung von Tris(Perfluortriphenylboran):

Umgesetzt wurden 104,4 g  $M^{\text{H}}\text{-O-D}_{13}\text{-M}^{\text{H}}$ -Siloxan ( $\text{SiH-Wert } 1,82 \text{ val/kg}$ ) mit 400 g eines mit Butylalkohol gestarteten, rein PO-haltigen Polyethers (mittlere Molmasse von 1.900 g/Mol) mit einer OH-Zahl von 29,3. Der Polyether wurde mit 10% Massen-% Überschuss eingesetzt, und zur Trocknung mit 0,14 g DAP konditioniert. Nach Reaktionsführung (C) gab man bei 90 °C 0,51 g Tris(Perfluortriphenylboran), entsprechend 0,5 Mol-% bezogen auf den SiH-Wert, zu. Die Reaktionstemperatur stieg kurzzeitig auf 102 °C an. Nach 25 min lag der Umsatz, entsprechend der SiH-Wert-Methode bei 100 %. Vor der Filtration über das Tiefenfilter gab man je 1 g N-Methylmorpholin zu.

- 25 Das Filtrat hatte einen SiH-Wert von 0, eine Viskosität von  $374 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Beispiel 2:

- 30 Umsetzung von  $M^{\text{H}}\text{-O-D}_{13}\text{-M}^{\text{H}}$ -Siloxan mit Ethanol unter Verwendung von Tris(Perfluortriphenylboran):

Umgesetzt wurden 408 g eines mit Phosphazen equilibrierten, unneutralisierten  $M^{\text{H}}\text{-O-D}_{13}\text{-M}^{\text{H}}$ -Siloxans ( $\text{SiH-Wert } 1,78 \text{ val/kg}$ ) mit

92 g Ethanol (100 %ig). Der Ethanol wurde mit 178 Massen-%  
Überschuss eingesetzt. Nach Reaktionsführung (A) legte man  
0,59 g Tris(Perfluortriphenylboran) (entsprechend 0,15 Mol-%  
bezogen auf den SiH-Wert) vor, und tropfte bei Rückflusstem-  
peratur das Siloxan über einen Zeitraum von 2 h zu. Nach been-  
deter Siloxanzugabe lag der Umsatz, entsprechend der SiH-Wert  
Methode bei 82 %. Durch weiteres Kochen am Rückfluss bekam man  
nach weiteren 1,5 h eine klare Lösung, deren SiH-Wert 0 war,  
entsprechend einem Umsatz von 100 %.

10

Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 100 °C ent-  
fernt. Man erhielt nach einer anschließenden Filtration eine  
klare Produktlösung.

15 Beispiel 3:

Umsetzung von M'-O-D<sub>13</sub>-M'-Siloxan mit einem Butylpolyether  
unter Verwendung eines Gemisches aus Tris(Perfluortri-  
phenylboran) und Triphenylboran:

20

Umgesetzt wurden 80 g M'-O-D<sub>13</sub>-M'-Siloxan (SiH-Wert 1,77  
val/kg) mit 300 g eines mit Butylalkohol gestarteten, rein  
PO-haltigen Polyethers (mittlere Molmasse von 1.900 g/Mol)  
mit einer OH-Zahl von 29,3. Der Polyether wurde mit 10  
Massen-% Überschuss eingesetzt, und zur Trocknung mit  
0,105 g DAP konditioniert. Nach Reaktionsführung (A)  
setzte man bei 90 °C ein Gemisch, (vorgelöst in dem Pro-  
dukt aus Versuch 1) bestehend aus 0,076 g Tris(Per-  
fluortriphenylboran) und 0,017 g Triphenylboran ein,  
entsprechend 0,157 Mol-% Bor bezogen auf den SiH-Wert, zu.  
Das Siloxan wurde bei 90 °C innerhalb von 30 min  
zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur maximal auf  
95 °C anstieg. Nach beendeter Siloxanzugabe lag der  
Umsatz, entsprechend der SiH-Wert-Methode bei 100 %. Vor

30

der Filtration über das Tiefenfilter gab man je 0,75 g N-Methylmorpholin zu.

5 Das Filtrat hatte einen SiH-Wert von 0, eine Viskosität von 379  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### Beispiel 4:

10 Umsetzung von  $\text{M}^{\text{--}}\text{-O-D}_{13}\text{-M}^{\text{--}}$ -Siloxan mit einem Butylpolyether unter Verwendung eines Gemisches aus Tris(Perfluor-triphenylboran) und Bortrifluoridetherat:

Umgesetzt wurden 80 g  $\text{M}^{\text{--}}\text{-O-D}_{13}\text{-M}^{\text{--}}$ -Siloxan (SiH-Wert 1,77 val/kg) mit 300 g eines mit Butylalkohol gestarteten, rein PO-haltigen  
15 Polyethers (mittlere Molmasse von 1.900 g/Mol) mit einer OH-Zahl von 29,3. Der Polyether wurde mit 10 Massen-% Überschuss eingesetzt, und zur Trocknung mit 0,105 g DAP konditioniert. Nach Reaktionsführung (A) setzte man bei 90 °C ein Gemisch,  
(vorgelöst in dem Produkt aus Versuch 1) bestehend aus 0,0534 g  
20 Tris(Perfluortriphenylboran) und 0,0073 g Bortrifluoridetherat ein, entsprechend 0,11 Mol-% Bor bezogen auf den SiH-Wert, zu. Das Siloxan wurde bei 90 °C innerhalb von 30 min zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur maximal auf 95 °C ansteigt. Nach  
beendeter Siloxanzugabe lag der Umsatz, entsprechend der SiH-  
25 Wert-Methode bei 100 %. Vor der Filtration über das Tiefenfilter gab man je 0,75 g N-Methylmorpholin zu.

Das Filtrat hatte einen SiH-Wert von 0, eine Viskosität von 398  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

30

Umsetzungen seitenständiger Wasserstoffsiloxane in einer dehydrogenativen Hydrosilylierung:

Beispiel 5:

Umsetzung von M-O-D<sub>5</sub>-D<sub>22</sub>-M-Siloxan mit einem Allylpolyether unter Verwendung von Tris(Perfluortriphenylboran):

5

Umgesetzt wurden 100 g M-O-D<sub>5</sub>-D<sub>22</sub>-M-Siloxan (SiH-Wert 2,54 val/kg) mit 276,1 g eines mit Allylalkohol gestarteten, gemischt EO-/PO-haltigen Polyethers (mittlere Molmasse von 600 g/Mol; PO-Anteil beträgt 26 Mol-%) mit einer Iod-Zahl von 30,4. Der Polyether wurde mit 30 Massen-% Überschuss eingesetzt. Nach Reaktionsführung (C) gab man bei 90 °C 0,68 g Tris(Perfluortriphenylboran), entsprechend 0,5 Mol-% bezogen auf den SiH-Wert, zu. Nach 240 min lag der Umsatz, entsprechend der SiH-Wert Methode bei 100 %. Das Reaktionsprodukt wurde über das Tiefenfilter filtriert..

10

15

Das Filtrat hatte einen SiH-Wert von 0, eine OH-Zahl von 26,7 (entsprechend dem nicht abreagierten Überschuss an Polyether), eine Iod-Zahl von 22,4 (theoretische Iod-Zahl 22,3 entsprechend vollständig vorhandener Doppelbindungen) und eine Viskosität von 275 mPas.

20

Beispiel 6:

Umsetzung von M-O-D<sub>13</sub>-M-Siloxan mit einem Butylpolyether unter Verwendung von Scandium(III)Triflat:

25

Umgesetzt wurden 80 g M-O-D<sub>13</sub>-M-Siloxan (SiH-Wert 1,77 val/kg) mit 300 g eines mit Butylalkohol gestarteten, rein PO-haltigen Polyethers (mittlere Molmasse von 1.900 g/Mol) mit einer OH-Zahl von 29,3. Der Polyether wurde mit 10 Massen-% Überschuss eingesetzt. Nach Reaktionsführung (A) setzte man bei 90 °C 0,1 g Scandium(III)Triflat ein, entsprechend 0,15 Mol-% Scandium bezogen auf den SiH-Wert, zu. Das Siloxan wurde bei

30

90 °C innerhalb von 30 min zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur maximal auf 95 °C anstieg. Nach beendeter Siloxanzugabe lag der Umsatz, entsprechend der SiH-Wert-Methode bei 100 %. Vor Filtration über das Tiefenfilter gab man 1 g  
5 N-Methylmorpholin zu.

#### Beispiel 7:

Umsetzung von M<sup>-</sup>-O-D13-M<sup>-</sup>-Siloxan mit einem Butylpolyether unter Verwendung von Scandium(III)Triflat und Tris(perfluor-  
10 triphenylboran):

Umgesetzt wurden 80 g M<sup>-</sup>-O-D13-M<sup>-</sup>-Siloxan (SiH-Wert 1,77 val/kg) mit 300 g eines mit Butylalkohol gestarteten, rein PO-  
15 haltigen Polyethers (mittlere Molmasse von 1.900 g/Mol) mit einer OH-Zahl von 29,3. Der Polyether wurde mit 10 Massen-% Überschuss eingesetzt. Nach Reaktionsführung (A) setzte man bei 90 °C 0,05 g Scandium(III)Triflat und 0,05 g Tris (Perfluortriphenylboran) ein, entsprechend 0,075 Mol-% Scandium und  
20 0,075 Mol-% Bor bezogen auf den SiH-Wert, zu. Das Siloxan wurde bei 90 °C innerhalb von 30 min zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur maximal auf 95 °C ansteigt. Nach beendeter Siloxanzugabe lag der Umsatz, entsprechend der SiH-Wert-Methode bei 100 %. Vor Filtration über das Tiefenfilter gab man 1 g N-Me-  
25 thylmorpholin zu.

Einen Überblick über die ausgeführten und allgemeinen Ausführungsbeispiele gibt die nachfolgende Tabelle:

Tabelle:

Wasserstoff-siloxan	Polyether/ Alkohol	Ver- fahren *	Katalysator*	Katalysator- menge	Reaktions- temperatur	Dauer
M'-O-D <sub>13</sub> -M'	mit Butylal- kohol gestarteter, rein PO- haltiger PE	C und A	[1109-15-5] allein oder im Gemisch mit [109-63-7], [960-71-4]	0,11-0,5 Mol-% Bor bezogen auf SiH	90-102 °C	25 min bis 30 min
M'-O-D <sub>13</sub> -M'	mit Butylalkohol gestarteter, rein PO- haltiger PE	A	[144026-79-9]	0,15 Mol-% Scandium bezogen auf SiH	90-95 °C	30 min
M'-O-D <sub>13</sub> -M'	mit Butylalkohol gestarteter, rein PO- haltiger PE	A	[144026-79-9] im Gemisch mit [1109-15-5]	0,075 Mol-% Scandium, 0,075 Mol-% Bor, jeweils bezogen auf SiH	90-95 °C	30 min
M'-O-D <sub>13</sub> -M'	Ethanol	A	[1109-15-5]	0,15 Mol-% Bor bezogen auf SiH	70 °C	210 min
M-O-D' <sub>5</sub> -D <sub>22</sub> -M	mit Allylalkohol gestarteter, gemischt EO-/PO- haltiger PE	C	[1109-15-5]	0,5 Mol-% Bor bezogen auf SiH	60-130 °C	240 min

Allgemein						
Wasserstoff-siloxan	Polyether/ Alkohol	Ver- fahren *	Katalysator*	Katalysator- menge	Reaktions- temperatur	Dauer
M'-O-D <sub>x</sub> -M'	einfacher Alkohol,		Elementver- bindungen der	0,005 Mol-%		10 min
M-O-D' <sub>x</sub> -D <sub>y</sub> -M	Butyl- o. Allyl- gestarteter reiner o. gemischter EO/PO-		III. Haupt- und 3. Nebengruppe (im Speziellen siehe*)	1 Mol-% Bor bezogen auf SiH		- 300 min
M'-O-D' <sub>x</sub> -D <sub>y</sub> -M'	Polyether	A, B o. C			60-130 °C	

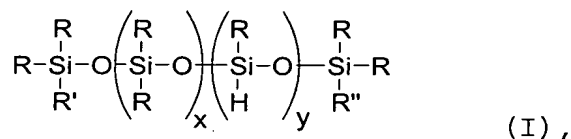
\*) siehe Versuchsbeschreibung allgemeiner Teil



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Umsetzung von -Si(H)-Einheiten enthaltenden Polyorganosiloxanen der allgemeinen Formel (I)

5



10

in denen mindestens ein Wasserstoffatom an ein Siliciumatom gebunden ist;

15

R einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylresten mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Siloxygruppen und Triorganosiloxygruppen, darstellt;

20

R' und R'' unabhängig voneinander H oder R darstellt;

x eine ganze Zahl von 0 bis 300 und

y unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 100 darstellt;

25

mit wenigstens einem Alkohol, der ausgewählt ist aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten, aromatischen, aliphatisch-aromatischen Mono- oder Polyalkoholen, Polyethermono- oder Polyetherpolyalkoholen, Aminoalkoholen, insbesondere N-Alkyl-, Arylamino-EO-, -PO-Alkoholen, N-Alkyl- oder Arylaminoalkoholen sowie deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Verfahrensschritt unter Einsatz einer oder mehrerer Elementverbindungen der III.

30

Haupt- und/oder der 3. Nebengruppe als Katalysator in den Si(H)(R)-O-Einheiten des Polyorganosiloxans vorhandene Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch Alkoholatreste der eingesetzten Alkohole ersetzt.

5

2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elementverbindungen der III. Hauptgruppe einen borhaltigen und/oder aluminiumhaltigen Katalysator und/oder als Elementverbindungen der 3. Nebengruppe einen scandiumhaltigen, yttriumhaltigen, lanthanhaltigen und/oder lanthanoidhaltigen Katalysator einsetzt.

10

3. Verfahren gemäß Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elementverbindungen der III. Haupt- und/oder 3. Nebengruppe Halogenide, Alkylverbindungen, fluorhaltige, cycloaliphatische und/oder heterocyclische Verbindungen einsetzt.

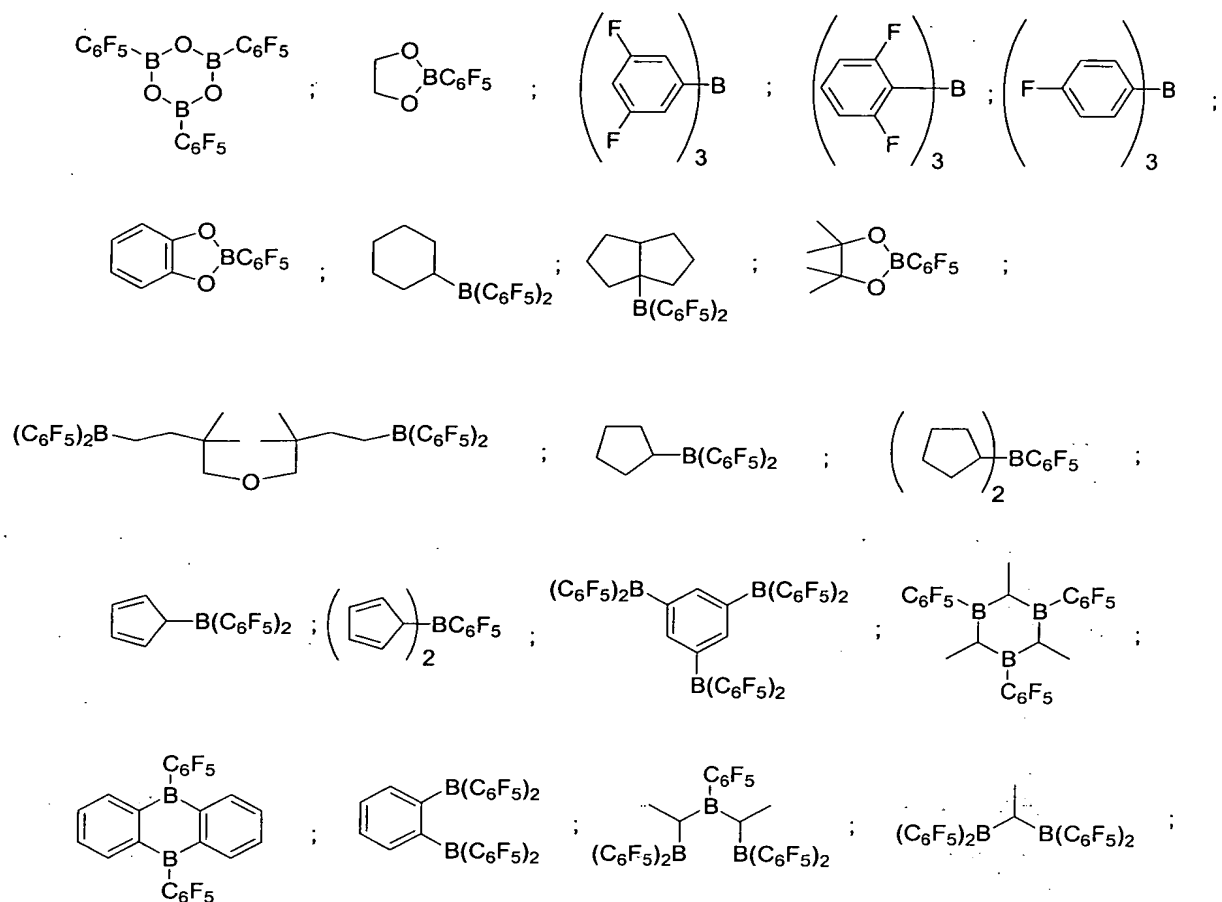
15

4. Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:

20

$(C_5F_4)(C_6F_5)_2B$ ;  $(C_5F_4)_3B$ ;  $(C_6F_5)BF_2$ ;  $BF(C_6F_5)_2$ ;  $B(C_6F_5)_3$ ;  
 $BCl_2(C_6F_5)$ ;  $BCl(C_6F_5)_2$ ;  $B(C_6H_5)(C_6F_5)_2$ ;  $B(Ph)_2(C_6F_5)$ ;  
 $[C_6H_4(mCF_3)]_3B$ ;  $[C_6H_4(pOCF_3)]_3B$ ;  $(C_6F_5)B(OH)_2$ ;  $(C_6F_5)_2BOH$ ;  
 $(C_6F_5)_2BH$ ;  $(C_6F_5)BH_2$ ;  $(C_7H_{11})B(C_6F_5)_2$ ;  $(C_8H_{14}B)(C_6F_5)$ ;  
 $(C_6F_5)_2B(OC_2H_5)$ ;  $(C_6F_5)_2B-CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ ;

25



insbesondere Tris(Perfluortriphenylboran), Bortrifluorid-  
Etherat, Boran-Triphenylphosphinkomplex, Triphenylboran,  
5 Triethylboran und Bortrichlorid, Tris(pentafluorophenyl)-  
Boroxin (9Cl), 4,4,5,5,-Tetramethyl-2-  
(pentafluorophenyl)-1,3,2-Dioxaborolane (9Cl), 2-(Pen-  
tafluorophenyl)-1,3,2-Dioxaborolane (9Cl), Bis(penta-  
fluorophenyl)cyclohexylboran, Di-2,4-cyclopentadien-1-yl-  
10 (pentafluorophenyl)boran (9Cl), (Hexahydro-3a(1H)-penta-  
lenyl)bis(pentafluorophenyl)boran (9Cl), 1,3-[2-[Bis(pen-  
tafluorophenyl)boryl]ethyl]tetramethyldisiloxan, 2,4,6-  
Tris(pentafluorophenyl)borazin (7Cl, 8Cl, 9Cl), 1,2-  
Dihydro-2-(pentafluorophenyl)-1,2-azaborin (9Cl), 2-(Pen-  
15 tafluorophenyl)-1,3,2-benzodioxaborol (9Cl), Tris(4-tri-  
fluoromethoxyphenyl)boran, Tris(3-trifluoromethylphenyl)  
boran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(2,6-difluoro-  
phenyl-)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Methylum-

triphenyltetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentyfluorophenyl)borat sowie deren Gemische.

- 5      5.      Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:  
AlCl<sub>3</sub>, Aluminiumacetylacetonat, AlF<sub>3</sub>, Aluminiumtrifluormethansulfonat, Di-i-Butylaluminiumchlorid, Di-i-Butylaluminiumhydrid, Triethylaluminium sowie deren Gemische.
- 10
6.      Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:
- 15      Scandium(III)chlorid, Scandium(III)fluorid, Scandium(III)hexafluoroacetylacetonat, Scandium(III)trifluormethansulfonat, Tris(cyclopentadienyl)scandium sowie deren Gemische.
- 20      7.      Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:  
Tris(cyclopentadienyl)yttrium, Yttrium(III)chlorid, Yttrium(III)fluorid, Yttrium(III)hexafluoroacetylacetonat, Yttrium(III)naphthenat sowie deren Gemische.
- 25
8.      Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:
- 30      Lanthan(III)chlorid, Lanthan(III)fluorid, Lanthan(III)-iodid, Lanthan(III)trifluormethansulfonat, Tris(cyclopentadienyl)lanthan sowie deren Gemische.

9. Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:  
Cer(III)bromid, Cer(III)chlorid, Cer(III)fluorid, Cer-  
5 (IV)fluorid, Cer(III)trifluoracetylacetonat, Tris(cyclopentadienyl)cer, Europium(III)fluorid, Europium(II)chlorid, Praesodym(III)hexafluoroacetylacetonat, Praesodym(III)fluorid, Praesodym(III)trifluoracetylacetonat, Samarium(III)chlorid, Samarium(III)fluorid, Samarium(III)na-  
10 phthenat, Samarium(III)trifluoracetylacetonat, Ytterbium(III)fluorid, Ytterbium(III)trifluormethansulfonat, Tris(cyclopentadienyl)ytterbium sowie deren Gemische.
10. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Alkohol einsetzt,  
15 der ausgewählt ist aus der Gruppe: Methanol, Ethanol, Butylpolyetheralkohole, Allylpolyetheralkohole oder Nonylphenolpolyeteralkohole, ethylenoxidhaltige und/oder propylenoxidhaltige und/oder styroloxidhaltige und/oder  
20 butylenoxidhaltige Polyetheralkohole, Aminoalkohole sowie deren Gemische.
11. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Stoffmengenverhältnis  
25 von SiH-Gruppen zu Alkoholgruppen im Bereich von 1 : 1,0 bis 1 : 3,0 Moläquivalenten einstellt.
12. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Stoffmengenverhältnis  
30 von SiH-Gruppen zu Alkoholgruppen im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 0,99 Moläquivalenten einstellt.

13. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyorganosiloxan einsetzt, das ausgewählt ist aus endständigen, seitenständigen oder gemischtständigen Polyorganosiloxanen.

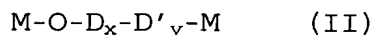
5

14. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyorganosiloxane einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der kammartigen,  $\alpha,\omega$ -disubstituierten und gemischten Polydimethylwasserstoffsiloxanen der allgemeinen Formel (I).

10

15. Verfahren gemäß Patentanspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyorganosiloxane einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der allgemeinen Formel (II):

15

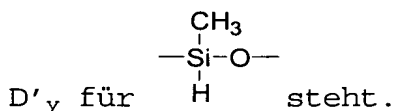


wobei

20

M für Trialkylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl steht,

$D_x$  für  $(\text{Dialkylsilyloxy})_x$ , insbesondere  $(\text{Dimethylsilyloxy})_x$  steht und



- 25 16. Verfahren gemäß Patentanspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyorganosiloxane einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der allgemeinen Formel (III):

30



wobei

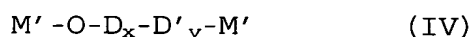
M' für Dialkyl(hydrogen)silyl, insbesondere Dimethylhydrogensilyl steht und

D<sub>x</sub> für (Dialkylsilyloxy)<sub>x</sub>, insbesondere (Dimethylsilyloxy)<sub>x</sub> steht.

5

17. Verfahren gemäß Patentanspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyorganosiloxane einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der allgemeinen Formel (IV):

10

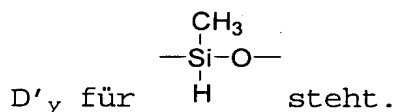


wobei

M' für Dialkyl(hydrogen)silyl, insbesondere Dimethylhydrogensilyl steht,

15

D<sub>x</sub> für (Dialkylsilyloxy)<sub>x</sub>, insbesondere (Dimethylsilyloxy)<sub>x</sub> steht und



20

18. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung lösungsmittelfrei durchführt.

25

19. Polyorganosiloxane, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 18.

30

20. Substituierte Polyorganosiloxane, enthaltend endständige und/oder seitenständige Si-O-C-verknüpfte einheitliche oder gemischte Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten, aromatischen, aliphatisch-aromatischen Mono- oder Polyalkoholen, Polyethern, Polyetheralkoholen oder Aminoalkoholen, insbesondere N-Alkyl-, Arylamino-EO-, -PO-Alkoholen, N-Alkyl- oder Arylaminoalkoholen oder Gemischen davon,

dadurch gekennzeichnet, dass sie frei sind von Restbestandteilen an Salzsäure und Neutralisationsprodukten, die Chlorid enthalten.

- 5      21.    Polyorganosiloxane gemäß Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste ausgewählt sind aus Ethyl, Butylpolyether, Allylpolyether, und Nonylphenylpolyether, Methylpolyether, ethylenoxid- und/oder propylenoxid- und/oder styroloxid- und oder butylenoxidhaltigen Polyethern, Aminoalkoholen sowie Gemischen davon.
- 10
22.    Verwendung von Polyorganosiloxanen gemäß einem der Patentansprüche 19 bis 21 zur Ausrüstung von Textilien, als Additive für Kunststoffe, im Bautenfarbenbereich und/oder als Polyurethan-Schaumstabilisatoren.
- 15



Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Polyorganosiloxanen, bei dem ein an das Silicium gebundenes Wasserstoffatom durch einen Alkoholatrest ersetzt wird sowie nach diesem Verfahren hergestellte substituierte Polyorganosiloxane und deren Verwendung.